TC 31 MAY 2005 BUNDESEPUBLIK DEUT EP03

**PRIORIT** COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 1 1 FEB 2004 PCT VIPO

# Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

102 56 187.7

Anmeldetag:

02. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber:

Bayer Aktiengesellschaft,

Leverkusen/DE

Bezeichnung:

2-Oxyamino-1-cyclopenten-1-nitrile als

Materialschutzmittel

IPC:

A 9161

C 07 C, A 01 N

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

> München, den 25. September 2003 **Deutsches Patent- und Markenamt** Der Präsident Im Auftrag

Prosid

# 2-Oxyamino-1-cyclopenten-1-nitrile als Materialschutzmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft neue 2-Oxyamino-1-cyclopenten-1-nitrile, Verfahren zu deren Herstellung, deren Verwendung zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen sowie neue Mischungen von 2-Oxyamino-1-cyclopenten-1-nitrilen mit anderen Wirkstoffen.

Sehr wenige 2-Oxyamino-1-cyclopenten-1-nitrile sind bereits bekannt (vgl. V.N. Kopranenkov, B.V. Unkovskii, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 1973, 16, 808-9), eine Wirkung gegen materialzerstörende Organismen ist bisher nicht beschrieben.

Es wurden nun neue 2-Oxyamino-1-cyclopenten-1-nitrile gefunden, die überraschenderweise eine hervorragende bakterizide Wirkung aufweisen. Insbesondere eigenen sich die Verbindungen der allgemeinen Formel (I), einzeln oder im Gemisch untereinander, aufgrund ihrer antibakteriellen und antifungischen Wirkung zur Bekämpfung von Mikroorganismen in und auf technischen Materialien.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind 2-Oxyamino-1-cyclopenten-1-nitrile der allgemeinen Formel (I),

in welcher

5

10

15

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl, Heterocyclyl oder -COR<sup>3</sup> stehen,

# 5 wobei

10

15

20

25

30

R<sup>3</sup> für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl oder Heterocyclyl steht,

sowie deren Salze und Säureadditionsverbindungen., wie z.B. Hydrohalogenide, Hydrophosphonate oder Hydrosulfate.

In den Definitionen der Substituenten R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> sind die gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl auch in Verknüpfung mit Heteroatomen, wie in Alkoxy, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio oder Alkylthio, sowie in zusammengesetzten Begriffen wie Alkyl- oder Dialkylamino, jeweils geradkettig oder verzweigt, unsubstituiert oder ein- bis mehrfach, gleich oder verschieden substituiert.

In den genannten Alkyl- und Dialkylamino Substituenten können die Alkylreste jeweils gleich oder verschieden sein.

Aryl steht allgemein für aromatische mono- oder polycyclische unsubstituierte oder einbis mehrfach gleich oder verschieden substituierte Kohlenwasserstoffringe, wie zum Beispiel Phenyl, Naphthyl, Anthranyl, Phenanthranyl, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl, insbesondere Phenyl.

In den Begriffen Halogenalkyl, Halogenalkoxy und Halogenalkylthio können jeweils gleiche oder verschiedene Halogenatome enthalten sein. Halogen steht generell für Fluor, Chlor, Brom, insbesondere für Fluor oder Chlor.

Heterocyclyl steht allgemein für gesättigte und ungesättigte, sowie aromatische, ringförmige Verbindungen, in denen mindestens ein Ringglied ein Heteroatom, d.h. ein von Kohlenstoff verschiedenes Atom, ist, die unsubstituiert oder ein- bis mehrfach, gleich oder verschieden substituiert sind. Enthält der Ring mehrere Heteroatome, können diese gleich oder verschieden sein. Heteroatome sind bevorzugt Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel. Gegebenenfalls bilden die Ringförmigen Verbindungen mit weiteren carbocyclischen oder heterocyclischen, ankondensierten oder überbrückten Ringen gemeinsam ein polycyclisches Ringsystem. Ein polycyclisches Ringsystem kann über den heterocyclischen Ring oder über einen ankondensierten carbocyclischen Ring verknüpft sein. Bevorzugt sind mono- oder bicyclische Ringsysteme, insbesondere monooder bicyclische aromatische Ringsysteme. Bevorzugte Heterocyclylreste sind Pyridyl, Pyrimidyl, Thienyl, Furyl und Pyrryl.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher

15

10

5

 $\mathbb{R}^1$  und  $\mathbb{R}^2$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro oder jeweils gegebenenfalls substituiertes C1-C8-Alkyl, C2-C8-Alkenyl, C2-C8-Alkinyl, Phenyl oder Heterocyclyl stehen, oder für einen Rest -COR<sup>3</sup> stehen,

20

wobei

 $R^3$ für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes C1-C8-Alkyl, C2-C8-Alkenyl, C2-C8-Alkinyl, Phenyl oder Heterocyclyl steht.

25

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), worin

30

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, oder für C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyl, welches jeweils gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden, substituiert ist durch Halogen, Nitro, Cyano, Phenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy mit 1 bis 9

gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkylthio mit 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-carbonyl oder Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylamino oder Diphenylamino stehen;

5

oder für Phenyl, welches gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden, substituiert ist durch Halogen, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Halogenalkoxy mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Halogenalkylthio mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylamino, Phenylamino oder Diphenylamino stehen;

10

15

oder für Heterocyclyl, welches gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden, substituiert ist durch Halogen, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Halogenalkoxy mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Halogenalkylthio mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino oder Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylamino stehen;

20

oder für -COR3 stehen, wobei

25

 $\mathbb{R}^3$ 

für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, oder für C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyl, welches jeweils gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden, substituiert ist durch Halogen, Nitro, Cyano, Phenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy mit 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkylthio mit 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-carbonyl oder Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylamino, Phenylamino oder Diphenylamino steht;

oder für Phenyl, welches gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden, substituiert ist durch Halogen, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Halogenalkoxy mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Halogenalkylthio mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino oder Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylamino steht;

10

5

oder für Heterocyclyl, welches gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden, substituiert ist durch Halogen, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Halogenalkoxy mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Halogenalkylthio mit 1 bis 6 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino oder Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylamino steht.

15

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher

20

R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro oder für C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, welche jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden, substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Phenyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy mit 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, C₁-C₄-Acyl, C₁-C₄-Acyloxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, Di- C₁-C₄-Alkylamino, Phenylamino oder Diphenylamino stehen;

30

25

oder für Phenyl, welches gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden, substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-

Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino oder Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino stehen;

10

5

oder für Heterocyclyl, welches gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden, substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Fluor, Chlor- oder Bromatomen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino oder Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino stehen;

15

oder für -COR3 stehen, wobei

20

 $\mathbb{R}^3$ 

für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro oder für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl, welches jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden, substituiert sind durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Phenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy mit 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio mit 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Acyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Acyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di- C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Phenylamino oder Diphenylamino steht;

25

oder für Phenyl, welches gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden, substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Fluor-,

Chlor- oder Bromatomen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino oder Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino steht;

5

10

oder für Heterocyclyl, welches gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden, substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino oder Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino steht.

15

Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher

20

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, oder für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinyl, welches jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden, substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, oder Phenyl stehen;

25

oder für Phenyl, welches gegebenenfalls einfach bis zweifach, gleich oder verschieden, substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Fluor-, oder Chloratomen, Amino, Monomethylamino, oder Dimethylamino stehen;

30

oder für Heterocyclyl, welches gegebenenfalls einfach bis zweifach, gleich oder verschieden, substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Fluor, oder Chloratomen, Amino, Monomethylamino, oder Dimethylamino stehen;

oder für -COR3 stehen, wobei

R<sup>3</sup> für Wasserstoff, oder für C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Alkinyl, welches jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden, substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, oder Phenyl steht;

oder für Phenyl, welches gegebenenfalls einfach bis zweifach, gleich oder verschieden, substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Fluor-, oder Chloratomen, Methoxy, Amino, Monomethylamino, oder Dimethylamino steht;

oder für Heterocyclyl, welches gegebenenfalls einfach bis zweifach, gleich oder verschieden, substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Fluor, oder Chloratomen, Amino, Monomethylamino, oder Dimethylamino steht.

Insbesondere bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (I), in welcher

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl, oder für Benzyl, 4-Methylbenzyl, 4-Chlorbenzyl, 4-Fluorbenzyl, 4-Methoxybenzyl stehen;

oder für Phenyl, welches gegebenenfalls substituiert ist durch Fluor, Chlor, Alkyl, C<sub>1</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Fluor-, oder Chloratomen stehen;

oder für -COR3 stehen, wobei

R<sup>3</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl, welches gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiert ist durch Fluor oder Chlor steht;

15

10

5

20

oder für Phenyl, welches gegebenenfalls substituiert ist durch Fluor, Chlor, Methoxy, Alkyl, C<sub>1</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Fluor-, oder Chloratomen steht;

5

oder für 2-Furyl oder 2-Thienyl, welches jeweils gegebenenfalls substituiert ist durch Methyl, Fluor oder Chlor steht.

10

Die in den jeweiligen Kombinationen bzw. bevorzugten und besonders bevorzugten und insbesondere bevorzugten Kombinationen von Resten im einzelnen für diese Reste angegebenen Restedefinitionen werden unabhängig von der jeweilig angegebenen Kombination, beliebig auch durch Restedefinitionen anderer Kombinationen ersetzt. Außerdem können auch Restedefinitionen aus jedem Vorzugsbereich entfallen.

15

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I),

20

worin R1 und R2 die oben genannte Bedeutung haben,

20

mit Ausnahme von Verbindungen (I) worin  $R^1$  und  $R^2$  gleich sind und für =  $COR^3$  stehen,

können hergestellt werden,

25

indem man 2-Amino-1-cyclopenten-1-carbonitril der Formel

mit Hydroxylaminen der allgemeinen Formel (II)

$$N-O$$
 (II)

.5

oder ihren Salzen,

worin R1 und R2 die oben genannte Bedeutung haben,

aber R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> nicht gleichzeitig für -COR<sup>3</sup> stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls in Gegenwart einer katalytischen oder stöchiometrischen Menge Base zur Reaktion bringt.

15

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen sowohl Wasser als auch alle üblichen organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Alkohole, wie Ethanol oder Propanol, Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol oder Hexan, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, Methylenchlorid oder Chloroform, Ketone wie Aceton oder Butanon, Ether wie Tetrahydrofuran, Diethylether, Methyl-tert.-butylether, Dimethoxyethan oder Dioxan, Nitrile wie Acetonitril, Amide wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon, Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid, Sulfone wie Sulfolan, sowie Ester wie Essigsäureethylester oder Essigsäuremethylester. Die Lösungsmittel können einzeln oder in beliebigem Gemisch untereinander eingesetzt werden.

25

Als Base eignen sich schwache organische Basen wie z.B. tertiäre Amine, vorzugsweise Triethylamin, Diethylamin, Dimethylpyridin und Pyridin oder deren Mischungen.

- 5 Die Reaktionstemperatur kann bei dem Herstellverfahren in einem großen Temperaturbereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -30°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und +110°C.
  - Die Herstellung von 2-Amino-1-cyclopenten-1-carbonitril ist bereits literaturbekannt (vgl. Q. E. Thompson., J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 5483-5487).

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I),

$$\begin{array}{cccc}
& & & \\
& & & \\
N & & & \\
& & & \\
N & & & \\
R^2 & & & \\
\end{array}$$
(1)

15

10

worin R1 und R2 gleich sind und für -COR3 stehen,

können hergestellt werden,

indem man 5,6-Dihydro-4*H*-cyclopenta[c]isoxazol-3-amin der Formel

worin R3 die oben genannte Bedeutung hat,

5

gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls in Gegenwart einer katalytischen oder stöchiometrischen Menge Base zur Reaktion bringt.

10

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen sowohl Wasser als auch alle üblichen organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Alkohole, wie Ethanol oder Propanol, Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol oder Hexan, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, Methylenchlorid oder Chloroform, Ketone wie Aceton oder Butanon, Ether wie Tetrahydrofuran, Diethylether, Methyl-tert.-butylether, Dimethoxyethan oder Dioxan, Nitrile wie Acetonitril, Amide wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon, Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid, Sulfone wie Sulfolan, sowie Ester wie Essigsäureethylester oder Essigsäuremethylester. Die Lösungsmittel können einzeln oder in beliebigem Gemisch untereinander eingesetzt werden.

15

20

Als Base eignen sich schwache organische Basen wie z.B. tertiäre Amine, vorzugsweise Triethylamin, Diethylamin, Dimethylpyridin und Pyridin oder deren Mischun-

gen.

Die Reaktionstemperatur kann bei dem Herstellverfahren in einem großen Temperaturbereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -30°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und +110°C. 10

15

20

25

30

5,6-Dihydro-4*H*-cyclopenta[*c*]isoxazol-3-amin kann durch Umsetzung von 2-Amino-1-cyclopenten-1-carbonitril mit Hydroxylaminhydrochlorid und anschließender Umsetzung mit Natronlauge hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als Mikrobizide zum Schutz von technischen Materialien.

Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen. Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen

Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzzerstörende Pilze (Basiidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Bakterien.

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattung genannt:

5

10

Alternaria, wie Alternaria tenuis,
Aspergillus, wie Aspergillus niger,
Chaetomium, wie Chaetomium globosum,
Coniophora, wie Coniophora puetana,
Lentinus, wie Lentinus tigrinus,
Penicillium, wie Penicillium glaucum,
Polyporus, wie Polyporus versicolor,
Aureobasidium, wie Aureobasidium pullulans,
Sclerophoma, wie Sclerophoma pityophila,
Trichoderma, wie Trichoderma viride,
Escherichia, wie Escherichia coli,
Pseudomonas, wie Pseudomonas aeruginosa,
Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.

20

15

Die erfindungsgemäßen Verbindungen (I) können einzeln oder in beliebigem Gemisch untereinander zum Schutz von technischen Materialien eingesetzt werden. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Verbindungen oder deren Mischungen in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole und Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

25

Diese Formulierungen können in bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Einzelwirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln

und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

10

5

15

20

25

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-farbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0.1 und 95 Gew.-% Wirkstoff oder Wirkstoffmischung, vorzugsweise zwischen 2 und 75 Gew.-%.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin mikrobizide Mittel auf Basis der erfindungsgemäßen Verbindungen, enthaltend mindestens ein Lösungs- oder Verdünnungsmittel sowie gegebenenfalls Verarbeitungshilfsmittel und gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Stoffe.

Die Wirksamkeit und das Wirkungsspektrum der Wirkstoffe der Formeln (I) bzw. die daraus herstellbaren Mittel, Vorprodukte oder ganz allgemein Formulierungen können erhöht werden, wenn gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Verbindungen, Fungizide, Bakterizide, Herbizide, Insektizide oder andere Wirkstoffe zur Vergrößerung des Wirkungsspektrums oder Erzielung besonderer Effekte wie z.B. des zusätzlichen Schutzes vor Insekten zugesetzt werden. Diese Mischungen können ein breiteres Wirkungsspektrum besitzen als die erfindungsgemäßen Verbindungen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten. Besonders günstige Mischungspartner sind z.B. die folgenden Verbindungen:

25

30

5

10

15

20

#### Triazole wie:

Azaconazol, Azocyclotin, Bitertanol, Bromuconazol, Cyproconazol, Diclobutrazol, Difenoconazol, Diniconazol, Epoxyconazol, Etaconazol, Fenbuconazol, Fenchlorazol, Fenethanil, Fluquinconazol, Flusilazol, Flutriafol, Furconazol, Hexaconazol, Imibenconazol, Ipconazol, Isozofos, Myclobutanil, Metconazol, Paclobutrazol, Penconazol, Propioconazol, Prothioconazol, Simeoconazol, (±)-cis-1-(4-chlorphe-

nyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol, 2-(1-tert-Butyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol, Tebuconazol, Tetraconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triapenthenol, Triflumizol, Triticonazol, Uniconazol sowie deren Metallsalze und Säureaddukte;

5

### Imidazole wie:

Clotrimazol, Bifonazol, Climbazol, Econazol, Fenapamil, Imazalil, Isoconazol, Ketoconazol, Lombazol, Miconazol, Pefurazoat, Prochloraz, Triflumizol, Thiazolcar 1-Imidazolyl-1-(4'-chlorophenoxy)-3,3-dimethylbutan-2-on sowie deren Metallsalze und Säureaddukte;

10

### Pyridine und Pyrimidine wie:

Ancymidol, Buthiobat, Fenarimol, Mepanipyrin, Nuarimol, Pyroxyfur, Triamirol;

15

### Succinat-Dehydrogenase Inhibitoren wie:

Benodanil, Carboxim, Carboximsulfoxid, Cyclafluramid, Fenfuram, Flutanil, Furcarbanil, Furmecyclox, Mebenil, Mepronil, Methfuroxam, Metsulfovax, Nicobifen, Pyrocarbolid, Oxycarboxin, Shirlan, Seedvax;

20

# Naphthalin-Derivate wie:

Terbinafin, Naftifin, Butenafin, 3-Chloro-7-(2-aza-2,7,7-trimethyl-oct-3-en-5-in);

### Sulfenamide wie:

Dichlorfluanid, Tolylfluanid, Folpet, Fluorfolpet; Captan, Captofol;

25

#### Benzimidazole wie:

Carbendazim, Benomyl, Fuberidazole, Thiabendazol oder deren Salze;

# Morpholinderivate wie:

Aldimorph, Dimethomorph, Dodemorph, Falimorph, Fenpropidin Fenpropimorph, Tridemorph, Trimorphamid und ihre arylsulfonsauren Salze, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure und p-Dodecylphenylsulfonsäure;

5

#### Benzthiazole wie:

2-Mercaptobenzothiazol;

10

### Benzthiophendioxide wie:

Benzo[b]thiophen-S,S-dioxid-carbonsäurecyclohexylamid;

#### Benzamide wie:

2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid, Tecloftalam;

# 15 Borverbindungen wie:

Borsäure, Borsäureester, Borax;

#### Formaldehyd und Formaldehydabspaltende Verbindungen wie:

20

Benzylalkoholmono-(poly)-hemiformal, n-Butanol-hemiformal, Dazomet, Ethylen-glycol-hemiformal, Hexa-hydro-S-triazine, Hexamethylentetramin, N-Hydroxy-methyl-N'-methylthioharnstoff, N-Methylolchloracetamid, Oxazolidine, Paraformaldehyd, Taurolin, Tetrahydro-1,3-oxazin, N-(2-Hydroxypropyl)-amin-methanol, Tetramethylol-acetylen-diharnstoff;

# 25 Isothiazolinone wie:

N-Methylisothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-methylisothiazolin-3-on, 4,5-Dichloro-N-octylisothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-octylisothiazolinon, N-Octyl-isothiazolin-3-on, 4,5-Trimethylen-isothiazolinon, 4,5-Benzisothiazolinon;

# Aldehyde wie:

Zimtaldehyd, Formaldehyd, Glutardialdehyd, ß-Bromzimtaldehyd, o-Phthaldialdehyd;

# 5 Thiocyanate wie:

Thiocyanatomethylthiobenzothiazol, Methylenbisthiocyanat;

# quartäre Ammoniumverbindungen und Guanidine wie:

Benzalkoniumchlorid, Benzyldimethyltetradecylammoniumchlorid, Benzyldimethyldodecylammoniumchlorid, Dichlorbenzyldimethylalkylammoniumchlorid, Didecyldimethylammoniumchlorid, Dioctyldimethylammoniumchlorid, N-Hexadecyltrimethylammoniumchlorid, 1-Hexadecylpyridiniumchlorid, Iminoctadine-tris-(albesilat);

#### 15 **Iodderivate wie:**

10

20

25

Diiodmethyl-p-tolylsulfon, 3-Iod-2-propinyl-alkohol, 4-Chlorphenyl-3-iodpropargyl-formal, 3-Brom-2,3-diiod-2-propenylethylcarbamat, 2,3,3-Triiodallylalkohol, 3-Brom-2,3-diiod-2-propenylalkohol, 3-Iod-2-propinyl-n-butylcarbamat, 3-Iod-2-propinyl-n-hexylcarbamat, 3-Iod-2-propinyl-cyclohexylcarbamat, 3-Iod-2-propinyl-phenylcarbamat;

### Phenole wie:

Tribromphenol, Tetrachlorphenol, 3-Methyl-4-chlorphenol, 3,5-Dimethyl-4-chlorphenol, Dichlorphen, 2-Benzyl-4-chlorphenol, Triclosan, Diclosan, Hexachlorophen, p-Hydroxybenzoesäureester, o-Phenylphenol, m-Phenylphenol, p-Phenylphenol, 4-(2-tert.-Butyl-4-methyl-phenoxy)-phenol, 4-(2-Isopropyl-4-methyl-phenoxy)-phenol, 4-(2,4-Dimethyl-phenoxy)-phenol und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze;

#### Mikrobizide mit aktivierter Halogengruppe wie:

Bronopol, Bronidox, 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol, 2-Brom-4'-hydroxy-acetophenon, 1-Brom-3-chlor-4,4,5,5-tetramethyl-2-imidazoldinone, \( \beta\)-Brom-\( \beta\)-nitrostyrol, Chloracetamid, Chloramin T, 1,3-Dibrom-4,4,5,5-tetrametyl-2-imidazoldinone, Dichloramin T, 3,4-Dichlor-(3H)-1,2-dithiol-3-on, 2,2-Dibrom-3-nitril-propionamid, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Halane, Halazone, Mucochlorsäure, Phenyl-(2-chlor-cyan-vinyl)sulfon, Phenyl-(1,2-dichlor-2-cyanvinyl)sulfon, Trichlorisocyanursäure;

5

# Pyridine wie:

1-Hydroxy-2-pyridinthion (und ihre Cu-, Na-, Fe-, Mn-, Zn-Salze), Tetrachlor-4-methylsulfonylpyridin, Pyrimethanol, Mepanipyrim, Dipyrithion, 1-Hydroxy-4-methyl-6-(2,4,4-trimethylpentyl)-2(1H)-pyridin;

10

# Methoxyacrylate oder Ähnliche wie:

Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin, Trifloxystrobin, 2,4-dihydro-5-methoxy-2-methyl-4-[2-[[[1-[3-(trifluoromethyl)phenyl]ethylidene]amino]oxy]-methyl]phenyl]-3H-1,2,4-triazol-3-one (CAS-Nr. 185336-79-2);

15

Metallseifen wie:

Salze der Metalle Zinn, Kupfer und Zink mit höheren Fett-, Harz-, Naphthensäuren und Phosphorsäure wie z.B. Zinn-, Kupfer-, Zinknaphtenat, -octoat, 2-ethylhexanoat, -oleat, -phosphat, -benzoat;

20

#### Metallsalze wie:

Salze der Metalle Zinn, Kupfer, Zink, sowie auch Chromate und Dichromate wie z.B. Kupferhydroxycarbonat, Natriumdichromat, Kaliumdichromat, Kaliumchromat, Kupfersulfat, Kupferchlorid, Kupferborat, Zinkfluorosilikat, Kupferfluorosilikat;

25

#### Oxide wie:

Oxide der Metalle Zinn, Kupfer und Zink wie z.B. Tributylzinnoxid, Cu<sub>2</sub>O, CuO, ZnO;

#### Oxidationsmittel wie:

Wasserstoffperoxid, Peressigsäure, Kalium-persulfat;

#### Dithiocarbamate wie:

Cufraneb, Ferban, Kalium-N-hydroxymethyl-N'-methyl-dithiobarbamat, Na- oder K-5 dimethyldithiocarbamat, Macozeb, Maneb, Metam, Metiram, Thiram, Zineb, Ziram;

#### Nitrile wie:

2,4,5,6-Tetrachlorisophthalodinitril, Dinatrium-cyano-dithioimidocarbamat;

#### Chinoline wie:

8-Hydroxychinolin und deren Cu-Salze;

# sonstige Fungizide und Bakterizide wie:

Bethozaxin, 5-Hydroxy-2(5H)-furanon; 4,5-Benzdithiazolinon, 4,5-Trimethylendi-15 thiazolinon, N-(2-p-Chlorbenzoylethyl)-hexaminiumchlorid, 2-Oxo-2-(4-hydroxyphenyl)acethydroximsäure-chlorid, Tris-N-(cyclohexyldiazeniumdioxy)-aluminium, N-(Cyclo-hexyldiazeniumdioxy)-tributylzinn bzw. K-Salze, Bis-N-(cyclohexyldiazeniumdioxy)-kupfer, Iprovalicarb, Fenhexamid, Spiroxamin, Carpropamid, Diflumetorin, Quinoxyfen, Famoxadone, Polyoxorim, Acibenzolar-S-methyl, Furametpyr, Thifluzamide, Methalaxyl-M, Benthiavalicarb, Metrafenon, Cyflufenamid, Tiadinil, Teebaumöl, Phenoxyethanol,

Ag, Zn oder Cu-haltige Zeolithe allein oder eingeschlossen in polymere Werkstoffe.

Ganz besonders bevorzugt sind Mischungen mit

Azaconazol, Bromuconazol, Cyproconazol, Dichlobutrazol, Diniconazol, Hexaconazol, Metaconazol, Penconazol, Propiconazol, Tebuconazol, Dichlofluanid, Tolylfluanid, Fluorfolpet, Methfuroxam, Carboxin, Benzo[b]thiophen-S,S-dioxid-carbonsäurecyclohexylamid, Fenpiclonil, 4-(2,2-Difluoro-1,3-benzodioxol-4-yl)-1H-pyrrol-3-carbonitril, Butenafin, Imazalil, N-Methyl-isothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-methyl-

10

20

25

5

10

15

30

isothiazolin-3-on, N-Octylisothiazolin-3-on, Dichlor-N-octylisozhiazolinon, Mercaptobenthiazol, Thiocyanatomethylthiobenzothiazol, Benzisothiazolinon, N-(2-Hydroxypropyl)-amino-methanol, Benzylalkohol-(hemi)-formal, N-Methylolchloracetamid, N-(2-Hydroxypropyl)-amin-methanol, Glutaraldehyd, Omadine, Dimethyldicarbonat, 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol und/oder 3-Iodo-2-propinyl-n-butylcarbamat, Bethoxazin, o-Phthaldialdehyd.

Desweiteren werden neben den oben genannten Fungiziden und Bakteriziden auch gut wirksame Mischungen mit anderen Wirkstoffen hergestellt:

### Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, Acephat, Acetamiprid, Acetoprole, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Aldrin, Allethrin, Alpha-cypermethrin, Amidoflumet, Amitraz, Avermectin, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

- Bacillus thuringiensis, Barthrin, 4-Bromo-2(4-chlorphenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(tri-fluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitrile, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Beta-cyfluthrin, Bifenthrin, Bioresmethrin, Bioallethrin, Bistrifluron, Bromophos A, Bromophos M, Bufencarb, Buprofezin, Butathiophos, Butocarboxin, Butoxycarboxim,
- Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chinomethionat, Cloethocarb, 4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)-methoxy]-3(2H)- pyridazinone (CAS-RN: 120955-77-3), Chlordane, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, N-[(6-Chloro-3-pyridinyl)-methyl]-N'-cyano-N-methyl-ethanimidamid, Chlorpicrin, Chlorpyrifos A,
   Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clocythrin, Clothiazoben, Cypophenothrin Clofentezin, Coumaphos, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin,
  - Decamethrin, Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Dialiphos, Diazinon, 1,2-Dibenzoyl-1(1,1-dimethyl)-hydrazin, DNOC, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Difethialon, Diflubenzuron, Dimethoat, 3,5-Dimethylphenyl-methylcarbamat, Dimethyl-(phenyl)-silyl-methyl-3-

phenoxybenzylether, Dimethyl-(4-Ethoxyphenyl)-silylmethyl-3-phenoxybenzylether, Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton,

Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, EPN, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Etrimphos, Etoxazole, Etobenzanid,

Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenfluthrin, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fensulfothion, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Flonicamid, Fluacrypyrim, Fluazuron, Flucyclo-xuron, Flucythrinate, Flufenerim, Flufenoxuron, Flupyrazofos, Flufenzine, Flumethrin Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formethanate, Formothion, Fosmethilan

10 Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb,

Halofenocid, HCH (CAS RN: 58-89-9), Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydramethylnon, Hydropren,

Imidacloprid, Imiprothrin, Indoxycarb, Iodfenfos, Iprinomectin, Iprobenfos, Isazophos, Isoamidophos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoprothiolane, Isoxathion, Ivermectin,

15 Kadedrin

Lambda-Cyhalothrin, Lufenuron,

Malathion, Mecarbam, Mervinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metalcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxiectin,

Naled, NI 125, Nicotin, Nitenpyram, Noviflumuron,

Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,

Parathion A, Parathion M, Penfluron, Permethrin, 2-(4-Phenoxyphenoxy)-ethylethylcarbamat, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Prallethrin, Profenophos, Promecarb,

25 Propaphos, Propoxur, Prothiophos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos, Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridalyl, Pyrimidifen, Pyriproxifen, Pyrithiobac-natrium

Quinalphos,

Resmethrin, Rotenon,

30 Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Spiromesifen, Sulfotep, Sulprofos,

Tau-fluvalinat, Taroils, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetramethrin, Tetramethacarb, Thiacloprid, Thiafenox, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiodicarb, Thiofanox, Thiazophos, Thiocyclam, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Transfluthrin, Triarathen, Triazophos, Triazamate, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, Xylylcarb, Zetamethrin;

#### Molluscizide:

5

10

15

20

Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid;

### Herbizide und Algizide:

Acetochlor, Acifluorfen, Aclonifen, Acrolein, Alachlor, Alloxydim, Ametryn, Amidosulfuron, Amitrole, Ammonium sulfamate, Anilofos, Asulam, Atrazine, Azafenidin, Aziptrotryn, Azimsulfuron,

Benazolin, Benfluralin, Benfuresat, Bensulfuron, Bensulfid, Bentazon, Benzofencap, Bifenox, Bispyribac, Benzthiazuron. Bispyribac-Natrium, Borax, Bromacil. Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butamifos, Butralin, Butylat, Bialaphos, Benzoyl-prop, Bromobutide, Butroxydim,

- Carbetamid, Carfentrazone-ethyl, Carfenstrol, Chlomethoxyfen, Chloramben, Chlorbromuron, Chloriflurenol, Chloridazon, Chlorimuron, Chlornitrofen, Chloressigsäure, Chloransulam-methyl, Cinidon-ethyl, Chlorotoluron, Chloroxuron, Chlorpropham, Chlorsulfuron, Chlorthal, Chlorthiamid, Cinmethylin, Cinofulsuron, Clefoxydim, Clethodim, Clomazone, Chlomeprop, Clopyralid, Cyanamide, Cyanazine, Cycloat,
- 25 Cycloxydim, Chloroxynil, Clodinafop-propargyl, Cumyluron, Clometoxyfen, Cyhalofop, Cyhalofop-butyl, Clopyrasuluron, Cyclosulfamuron,
  - Diclosulam, Dichlorprop, Dichlorprop-P, Diclofop, Diethatyl, Difenoxuron, Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethipin, Dinitramine, Dinoseb, Dinoseb Acetate, Dinoterb, Diphenamid, Dipropetryn,
- 30 Diquat, Dithiopyr, Diduron, DNOC, DSMA, 2,4-D, Daimuron, Dalapon, Dazomet,

2,4-DB, Desmedipham, Desmetryn, Dicamba, Dichlobenil, Dimethamid, Dithiopyr, Dimethametryn,

Eglinazin, Endothal, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethidimuron, Ethofumesat, Ethobenzanid, Ethoxyfen, Ethametsulfuron, Ethoxysulfuron,

5 Fenoxaprop, Fenoxaprop-P, Fenuron, Flamprop, Flamprop-M, Flazasulfuron, Fluazifop, Fluazifop-P, Fuenachlor, Fluchloralin, Flufenacet Flumeturon, Fluorocglycofen, Fluoronitrofen, Flupropanate, Flurenol, Fluridone, Flurochloridone, Fluroxypyr, Fomesafen, Fosamine, Fosametine, Flamprop-isopropyl, Flamprop-isopropyl-L, Flurienpyr, Fluriclorac-pentyl, Fluripropyn, Flurioxzim, Flurioxzim, Flurioxzim, 10

Flupyrsulfuron-methyl, Fluthiacet-methyl,

Glyphosate, Glufosinate-ammonium

Haloxyfop, Hexazinon,

Imazamethabenz, Isoproturon, Isoxaben, Isoxapyrifop, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Ioxynil, Isopropalin, Imazosulfuron, Imazomox, Isoxaflutole, Imazapic,

15 Ketospiradox,

20

Lactofen, Lenacil, Linuron,

MCPA, MCPA-hydrazid, MCPA-thioethyl, MCPB, Mecoprop, Mecoprop-P, Mefenacet, Mefluidid, Mesosulfuron, Metam, Metamifop, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Methazol, Methoroptryne, Methyldymron, Methylisothiocyanat, Metobromuron, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron, Molinat, Monalid, Monolinuron, MSMA, Metolachlor, Metosulam, Metobenzuron,

Naproanilid, Napropamid, Naptalam, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Natriumchlorat,

Oxadiazon, Oxyfluorfen, Oxysulfuron, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl,

- 25 Propyzamid, Prosulfocarb, Pyrazolate, Pyrazolsulfuron, Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyridat, Paraquat, Pebulat, Pendimethalin, Pentachlorophenol, Pentoxazon, Pentanochlor, Petroleumöle, Phenmedipham, Picloram, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron, Prodiamine, Profoxydim, Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafob, Propazine, Propham, Propisochlor, Pyriminobac-methyl,
- 30 Pelargonsäure, Pyrithiobac, Pyraflufen-ethyl, Quinmerac, Quinocloamine, Quizalofop, Quizalofop-P, Quinchlorac,

#### Rimsulfuron

5

10

15

20

25

30

Sethoxydim, Sifuron, Simazine, Simetryn, Sulfosulfuron, Sulfometuron, Sulfentrazone, Sulcotrione, Sulfosate,

Teeröle, TCA, TCA-Natrium, Tebutam, Tebuthiuron, Terbacil, Terbumeton, Terbutylazine, Terbutryn, Thiazafluoron, Thifensulfuron, Thiobencarb, Thiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron, Triclopyr, Tridiphane, Trietazine, Trifluralin, Tycor, Thdiazimin, Thiazopyr, Triflusulfuron, Vernolat.

Die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in diesen Wirkstoffkombinationen können in relativ großen Bereichen variiert werden.

Vorzugsweise erhalten die Wirkstoffkombinationen den Wirkstoff der allgemeinen Formel (I) zu 0.1 bis 99.9%, insbesondere zu 1 bis 75%, besonders bevorzugt 5 bis 50%, wobei der Rest zu 100% durch einen oder mehrere der obengenannten Mischungspartner ausgefüllt wird.

Die zum Schutz der technischen Materialien verwendeten mikrobiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den Wirkstoff der allgemeinen Formel (I) bzw. die Wirkstoff-kombination des Wirkstoffes der allgemeinen Formel (I) mit einem der obengenannten Mischungspartner in einer Konzentration von 0.01 und 95 Gew.-%, insbesondere 0.1 bis 60 Gew.-%.

Die Anwendungskonzentrationen der zu verwendenden Wirkstoffe bzw. der Wirkstoffkombinationen richtet sich nach der Art und dem Vorkommen der zu bekämpfenden Mikroorganismen sowie nach der Zusammensetzung des zu schützenden Materials. Die optimale Einsatzmenge kann durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen liegen die Anwendungskonzentrationen im Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das zu schützende Material.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Mittel ermöglichen in vorteilhafter Weise, die bisher verfügbaren mikrobiziden Mittel durch effektivere zu ersetzen. Sie zeigen eine gute Stabilität und haben in vorteilhafter Weise ein breites Wirkungsspektrum.

# **Beispiele**

### Beispiel 1

# 5 2-(Hydroxyamino)-1-cyclopenten-1-carbonitril

der Formel

Man suspendierte 2.00 g (0.019 mol) 2-Amino-1-cyclopenten-1-carbonitril und 1.29 g (mol) Hydroxylaminhydrochlorid in 10 ml Ethanol und erhitzte die Mischung für 4 Stunden zum Sieden. Nach Abkühlen filtrierte man vom Feststoff ab und engte das Filtrat ein. Der verbleibende Rückstand wurde aus Toluol/Hexan = 5/1 umkristallisiert. Man erhielt so 1.38 g (57% der Theorie) der Titelverbindung als hellbraunen Feststoff, mit Fp = 84°C.

# Beispiel 2

# 2-(tert.-butoxyamino)-1-cyclopenten-1-carbonitril

der Formel

20

10

15

Eine Lösung aus 0.81 g (0.008 mol) 2-Amino-1-cyclopenten-1-carbonitril in 10 ml Ethanol wurde mit 0.94 g (0.008 mol) *O-tert*.-Butylhydroxylaminhydrochlorid

versetzt und zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde vom entstandenen Feststoff abfiltiert und das Filtrat eingeengt. Nach Trocknen des Rückstandes im Vakuum erhielt man 1.05 g (74% der Theorie) der Titelverbindung als farbloses Öl, mit  $n_D^{24} = 1.4590$ .

5

# **Beispiel 3**

# 2-[(Benzyloxy)amino]-1-cyclopenten-1-carbonitril

der Formel

10

15

Eine Lösung aus 1.08 g (0.01 mol) 2-Amino-1-cyclopenten-1-carbonitril in 10 ml Etanol wurde mit 0.94 g (0.01 mol) O-Benzylhydroxylaminhydrochlorid versetzt und zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde vom entstandenen Feststoff abfiltiert und das Filtrat eingeengt. Nach Trocknen des Rückstandes im Vakuum erhielt man 1.72 g (76% der Theorie) der Titelverbindung als farbloses Öl, mit  $n_D^{24} = 1.4721$ .

### Beispiel 4

20

# N-(2-Cyano-1-cyclopenten-1-yl)-N-(isobutyryloxy)-2-methylpropanamid

der Formel

Zu einer Lösung aus 4.97 g (0.04 mol) 5,6-Dihydro-4*H*-cyclopenta[c]isoxazol-3-amin und 9.50 g (0.09 mol) Triethylamin in 50 ml THF tropfte man bei 0°C während einer Stunde 4.37 g (0.04 mol) Isobuttersäurechlorid zu und ließ anschließend auf Raumtemperatur erwärmen. Daraufhin wurde die Mischung 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen trug man die Reaktionsmischung in 300 ml Wasser ein und extrahierte vier mal mit je 100 ml Dichlormethan. Die über Natriumsulfat getrockneten vereinigten organischen Phasen wurden im Vakuum eingeengt und der verbleibende Rückstand an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat = 10/1) chromatographiert. Man erhielt 3.20 g (29% der Theorie) der Titelverbindung als blassgelbes Öl, mit  $n_D^{24} = 1.4965$ .

15

5

10

Analog zu den Beispielen 1, 2, 3 und 4, bzw. gemäß den allgemeinen Angaben in den Versuchsbeschreibungen können die in Tabelle 1 genannten Verbindungen erhalten werden.

Tabelle 1

Beispiel	Strukturformel	Physikalische Daten
5	N O N	$n_{\rm D}^{24} = 1.4708$
6	N O H	$n_{\rm D}^{24} = 1.4645$
7	N O H	$n_{\rm D}^{22} = 1.4712$
8	NO H	$n_{\rm D}^{25} = 1.4867$
9	NO H	$n_{\rm D}^{23} = 1.4635$
10	N O N	$n_{\rm D}^{24} = 1.4196$
11	N-O	$n_{\rm D}^{23} = 1.4613$

Beispiel	Strukturformel	Physikalische Daten
12	T <sub>N</sub> O T	$n_{\rm D}^{24} = 1.4354$
13	F H	$n_{\rm D}^{24} = 1.4786$
14	N CI	$n_{\rm D}^{24} = 1.4325$
15	No.	$n_{\rm D}^{23} = 1.4935$

# **Beispiel 16**

# 5,6-Dihydro-4H-cyclopenta[c]isoxazol-3-amin

der Formel

Eine Lösung von 54.07 g (0.5 mol) 2-Amino-1-cyclopenten-1-carbonitril in 250 ml Ethanol wurde mit 34.75 g (0.5 mol) Hydroxylaminhydrochlorid versetzt und eine Stunde zum Sieden erhitzt. Der entstehende Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat nach Einengen mit einer Mischung aus 60 ml Isopropanol und 240 ml Wasser

5

5

10

15

20

aufgenommen. Man erwärmte auf 40°C und tropfte bei dieser Temperatur 0.05 mol 50-prozentige Natronlauge zu. Anschließend wurde noch eine halbe Stunde bei 60°C nachgerührt, dann auf 10°C abgekühlt und der entstehende Feststoff abfiltriert. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen erhielt man 51.4 g (82% der Theorie) der Titelverbindung als weißen Feststoff vom Fp = 135°C.

# Anwendungsbeispiel A

Zum Nachweis der Wirksamkeit gegen Bakterien wurden die minimalen Hemm-Konzentrationen (MHK) von erfindungsgemäßen Mitteln bestimmt:

Ein definierter Landy Agar wurde mit erfindungsgemäßen Wirkstoffen in Konzentrationen von 0.1 mg/ml bis 5000 mg/ml versetzt. Nach Erstarren des Agars erfolgte Kontamination mit Reinkulturen der in der Tabelle 2 aufgeführten Testorganismen. Nach 3-tägiger Lagerung bei 28°C und 60 bis 70 % relativer Luftfeuchtigkeit wurde die MHK bestimmt. Die MHK ist die niedrigste Konzentration an Wirkstoff, bei der keinerlei Bewuchs durch die verwendete Mikrobenart erfolgt, sie ist in der nachstehenden Tabelle angegeben.

Tabelle 2 Minimale Hemmkonzentration (ppm) von erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I)

Beispiel Nr.	Pseudomonas aeroginosa	Bacillus subtilis
1	< 400	< 400
4	<400	< 400

# Anwendungsbeispiel B

25

Zum Nachweis der Wirksamkeit gegen Pilze wurden die minimalen Hemm-Konzentrationen (MHK) von erfindungsgemäßen Mitteln bestimmt: Ein Agar, der unter Verwendung von Malzextrakt hergestellt wurde, wurde mit erfindungsgemäßen Wirkstoffen in Konzentrationen von 0,1 mg/l bis 5000 mg/l versetzt. Nach Erstarren des Agars erfolgte Kontamination mit Reinkulturen der in der Tabelle 3 aufgeführten Testorganismen. Nach 2-wöchiger Lagerung bei 28°C und 60 bis 70 % relativer Luftfeuchtigkeit wurde die MHK bestimmt. Die MHK ist die niedrigste Konzentration an Wirkstoff, bei der keinerlei Bewuchs durch die verwendete Mikrobenart erfolgt, sie ist in der nachstehenden Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3 Minimale Hemmkonzentrationen (ppm) von erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I)

Beispiel Nr	Penicillium brevicaule	Chaetomium globosum
3	· <400	< 400
4	< 400	< 400
12	< 400	< 400
12	< 400	< 400
14	< 400	< 400

10

# Patentansprüche

# 1. Verbindungen der Formel (I)

$$\begin{array}{cccc}
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& &$$

in welcher

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl, Heterocyclyl oder –COR<sup>3</sup> stehen,

wobei

R<sup>3</sup> für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl oder Heterocyclyl steht,

sowie deren Salze und Säureadditionsverbindungen.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro oder jeweils gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyl, Phenyl oder Heterocyclyl stehen, oder für einen Rest -COR<sup>3</sup>, stehen,

wobei

25

20

5

10

10

15

20

25

- R<sup>3</sup> für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyl, Phenyl oder Heterocyclyl steht.
- 5 3. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1,

worin R1 und R2 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben,

mit Ausnahme von Verbindungen der Formel (I) worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich sind und für -COR<sup>3</sup> stehen,

dadurch gekennzeichnet, dass man 2-Amino-1-cyclopenten-1-carbonitril der Formel

NH<sub>2</sub>

mit Hydroxylaminen der allgemeinen Formel (II)

N-O (II)

oder ihren Salzen,

worin R1 und R2 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben,

aber R1 und R2 nicht gleichzeitig für -COR3 stehen,

10

15

20

gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls in Gegenwart einer katalytischen oder stöchiometrischen Menge Base zur Reaktion bringt.

5 4. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1,

worin R1 und R2 gleich sind und für -COR3 stehen,

dadurch gekennzeichnet, dass man 5,6-Dihydro-4H-cyclopenta[c]isoxazol-3 amin der Formel

mit Carbonsäurechloriden der allgemeinen Formel (III)

worin R<sup>3</sup> die in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls in Gegenwart einer katalytischen oder stöchiometrischen Menge Base zur Reaktion bringt.

Mikrobizides Mittel enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß
wenigstens einem der Ansprüche 1 und 2 und mindestens ein Lösungs- oder

Verdünnungsmittel sowie gegebenenfalls Verarbeitungshilfsmittel und gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Verbindungen.

- 6. Mittel gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine weiterere antimikrobiell wirksame Verbindung aus der Reihe der Fungizide, Bakterizide, Herbizide und/oder Insektizide enthalten ist.
- 7. Verwendung von Verbindungen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 und 2 als Mikrobizid zum Schutz von technischen Materialien.
- 8. Verwendung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den technischen Materialien um Klebstoffe, Leime, Papier, Karton, Leder, Holz, Holzwerkstoffe, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten handelt.
- 9. Verfahren zum Schutz von technischen Materialien vor Befall und/oder Zerstörung durch Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine Verbindung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 und 2 auf den Mikroorganismus oder dessen Lebensraum einwirken lässt.
- 10. Technische Materialien enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 und 2.

10

15

5

# 2-Oxyamino-1-cyclopenten-1-nitrile als Materialschutzmittel

# Zusammenfassung

Die neuen Verbindungen der Formel (I),

in welcher

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, eignen sich hervorragend zum Schutz von technischen Materialien von Befall und Zerstörung durch Mikroorganismen.